

Acid aqueous electrolyte used for coating electronic components with a tin-copper alloy, comprises alkyl sulfonic acids and/or alkanol sulfonic acids, soluble tin (II) salts, soluble copper (II) salts, and organic sulfur compounds

Patent number: DE10046600
Publication date: 2002-04-25
Inventor: DIETTERLE MICHAEL (DE); JORDAN MANFRED (DE); STRUBE GERNOT (DE)
Applicant: SCHLOETTER FA DR ING MAX (DE)
Classification:
 - international: C25D3/60; C25D3/58
 - european: C25D3/58; C25D3/60
Application number: DE20001046600 20000920
Priority number(s): DE20001046600 20000920

Abstract of DE10046600

An acid aqueous electrolyte comprises at least one alkyl sulfonic acids and/or alkanol sulfonic acids; at least one soluble tin (II) salts; at least one soluble copper (II) salts; and at least one organic sulfur compounds having thioether and/or ether functions of general formula: -R-Z-R'- (where, Z = S or O; and R and R' = the same or different non-aromatic organic residues). An Independent claim is also included for a process for electrolytically coating substrates with a tin-copper alloy using the above electrolyte.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 46 600 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
C 25 D 3/60
C 25 D 3/58

②1 Aktenzeichen: 100 46 600.1
②2 Anmeldetag: 20. 9. 2000
④3 Offenlegungstag: 25. 4. 2002

⑦1 Anmelder:
Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co KG, 73312
Geislingen, DE

⑦1 Vertreter:
HOFFMANN · EITLÉ, 81925 München

⑦2 Erfinder:
Dietterle, Michael, Dr., 73433 Aalen, DE; Jordan,
Manfred, Dr., 73084 Salach, DE; Strube, Gernot, Dr.,
73312 Geislingen, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 29 21 241 A
US 45 55 315 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Elektrolyt und Verfahren zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungsschichten

⑤7 Die vorliegende Erfindung beschreibt einen sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen, der eine oder mehrere Alkylsulfonsäuren und/oder Alkanolsulfonsäuren, ein oder mehrere lösliche Zinn(II)salze, ein oder mehrere lösliche Kupfer(II)salze und eine oder mehrere organische Schwefelverbindungen mit einer oder mehreren Thioetherfunktionen und/oder Etherfunktionen der allgemeinen Formel -R-Z-R'- (R und R' sind gleiche oder verschiedene nichtaromatische organische Reste, Z ist S oder O) umfasst. Weiterhin wird ein Verfahren, das den Elektrolyten einsetzt, und die durch das Verfahren erhältliche Beschichtung sowie die Verwendung des Elektrolyten zur Beschichtung elektronischer Bauteile zur Verfügung gestellt.

DE 100 46 600 A 1

Best Available Copy

DE 100 46 600 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen, ein Verfahren, das diesen Elektrolyten einsetzt, durch das Verfahren erhältliche Beschichtungen und die Verwendung des Elektrolyten zur Beschichtung elektronischer Bauteile.

[0002] In der Fertigung elektronischer Baugruppen ist das Weichlöten unter Verwendung der eutektischen Lotlegierung SnPb (63 Gew.-% Sn 37 Gew.-% Pb) das Standardverfahren der Verbindungstechnik. Abgestimmt darauf ist es üblich, zur Erhaltung der Lötbarkeit der zu verbindenden Komponenten diese durch galvanische Prozesse mit einer Bleizinnsschicht zu versehen. Die Bleizinnsschichten können im Prinzip eine beliebige Legierungszusammensetzung aufweisen, ebenso sind die reinen Metalle einsetzbar. Am häufigsten werden Legierungen mit 3 bis 40 Gew.-% Pb, insbesondere 5 bis 20 Gew.-% Pb, verwendet. Hochbleihaltige Legierungen mit z. B. 95 Gew.-% Pb werden für Spezialanwendungen eingesetzt, wenn höhere Schmelztemperaturen erwünscht sind. Beschichtungen mit Reinzinn sind ebenfalls weit verbreitet, obwohl hier prinzipielle Probleme wegen der nicht auszuschließenden Gefahr der Whiskerbildung bestehen.

[0003] Obwohl die genannten Bleizinnlegierungen sehr gute Eigenschaften beim Weichlöten zeigen, besteht ein sehr großes Bestreben nach einer Substitution von Blei. Bei einer Verschrottung und Deponierung von Ausrüstungsgegenständen mit bleihaltigen Lötstellen besteht die Gefahr, dass durch Korrosionsvorgänge Blei in wasserlösliche Form überführt werden kann. Dadurch kann es langfristig zu einer entsprechenden Verunreinigung des Grundwassers kommen.

[0004] Eine aussichtsreiche Alternative für das eutektische Bleizinnlot ist die Legierung Zinn-Silber-Kupfer. Auch hier wird zweckmäßigerweise die eutektische Zusammensetzung verwendet, da diese die Absenkung der Verarbeitungstemperaturen auf ein Minimum ermöglicht. Zu hohe Verarbeitungstemperaturen können z. B. beim Weichlöten von Leiterplatten und Komponenten elektronischer Baugruppen zu einer irreversiblen Schädigung führen. Die eutektische Zusammensetzung der Zinn-Silber-Kupfer-Legierung besteht aus 95,5 Gew.-% Zinn, 3,8 Gew.-% Silber und 0,7 Gew.-% Kupfer. Der Schmelzpunkt des Eutektikums beträgt 217°C.

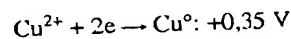
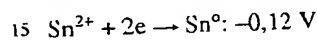
[0005] Im Fall der Verwendung des Zinn-Silber-Kupfer-Lotes ist es wünschenswert, dass die Bauteile zur Erhaltung der Lötbarkeit galvanisch mit Überzügen eines oder mehrerer Bestandteile des Lotes beschichtet sind. Eine Beschichtung mit Reinzinn ist wegen der bereits erwähnten Gefahr der Whiskerbildung weniger erwünscht. Beschichtungen mit reinem Silber und Zinn-Silber-Legierungsbeschichtungen können aus Kostengründen unvorteilhaft sein. Überzüge aus reinem Kupfer sind nicht geeignet, da durch die Bildung einer Oxidschicht auf der Kupferoberfläche ("Anlaufen") das Lötverhalten stark beeinträchtigt wird. Die Verwendung einer Zinn-Kupfer-Beschichtung wäre daher wünschenswert. Der Kupferanteil der Zinn-Kupfer-Beschichtung sollte sich bevorzugt nicht wesentlich vom Kupferanteil der eutektischen Legierung unterscheiden, um die Lötbarkeit der Beschichtung bei möglichst niedrigen Temperaturen zu ermöglichen.

[0006] Weiterhin sollten die bestehenden Anlagen, die bisher zur Beschichtung mit Zinn-Blei-Legierungen aus sauren Elektrolyten eingesetzt wurden, auch für die Abscheidung der Zinn-Kupfer-Beschichtungen einsetzbar sein. Da alkalische Elektrolyte z. B. keramische Bestandteile von

Bauteilen der bestehenden Anlagen angreifen können, ist der Einsatz saurer Zinn-Kupfer-Elektrolyte erwünscht.

[0007] Saure Elektrolyte weisen außerdem den Vorteil einer höheren Abscheidengeschwindigkeit auf. Da das Zinn im sauren Medium in zweiwertiger, im basischen Milieu jedoch in vierwertiger Form vorliegt, ist in sauren Elektrolyten die Abscheidengeschwindigkeit im Vergleich zu alkalischen Elektrolyten um 50% erhöht.

[0008] Das Problem bei der Entwicklung eines sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen mit einem geringen Kupferanteil besteht in der relativ großen Potentialdifferenz zwischen den Metallen Zinn und Kupfer. Die Standardpotentiale betragen:



[0009] Ist in einem Elektrolyten, der zwei abscheidbare Metalle enthält, die Potentialdifferenz der beiden Metalle groß, wird zum einen bevorzugt das Metall mit dem positiveren Standardpotential abgeschieden. Das heißt, aus einem Zinn-Kupfer-Elektrolyten wird bevorzugt Kupfer abgeschieden.

[0010] Weiterhin bewirkt der Potentialunterschied, dass die elektrochemisch edlere Komponente Kupfer im Ladungsaustausch auf den in Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zinnlegierungen im allgemeinen eingesetzten Zinnanoden abgeschieden wird. Durch diese Reaktion können die Zinnanoden passiviert werden. Solche passivierten Zinnanoden ermöglichen keinen Stromdurchgang mehr und verhindern eine elektrolytische Metallabscheidung.

[0011] Außerdem führt die Abscheidung von Kupfer auf den Anoden dazu, dass die Konzentration der Kupferionen im Elektrolyten abnimmt. Um jedoch eine Beschichtung mit einem bestimmten Kupfergehalt zu erhalten, sollte die Kupferionenkonzentration im Elektrolyten möglichst konstant sein.

[0012] Voraussetzung für eine erfolgreiche Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen mit einem bestimmten Kupfergehalt aus einem sauren, zweiwertigen Zinnionen enthaltenden Elektrolyten ist es daher, geeignete Verbindungen zu finden, die eine Komplexierung des Kupfers und dadurch eine Verschiebung des Standardpotentials des Kupfers zu negativeren Werten bewirken, so dass die gewünschte Kupferionenkonzentration im Elektrolyten aufrechterhalten werden kann. Außerdem müssen die Komplexbildner selektiv auf Kupfer wirken. Bei gleichzeitiger Komplexierung von Zinn würde auch hier eine Verschiebung des Standardpotentials zu negativeren Werten erfolgen. Die ursprüngliche Potentialdifferenz der unkomplexierten Ionen wäre dadurch wieder hergestellt.

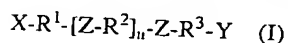
[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, einen Elektrolyten zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen zur Verfügung zu stellen, der für den Einsatz in bestehenden Anlagen, die bisher zur Abscheidung der standardmäßigen Blei-Zinn-Schichten verwendet werden, geeignet ist, der nicht zu einer Passivierung der Anoden durch Abscheidung von Kupfer auf den Anoden führt und mit dem Zinn-Kupfer-Beschichtungen einer gewünschten Zusammensetzung erhältlich sind.

[0014] Weiterhin sollte der Elektrolyt gegenüber Oxidation stabil sein, sowohl bei niedrigen kathodischen Stromdichten (Trommel- oder Gestelltechnik) als auch bei hohen kathodischen Stromdichten (Durchlauf-Galvanisier-Verfahren) eingesetzt werden können und nicht toxisch sein, insbesondere die Abwasserbehandlung nicht erschweren, d. h.

keine Umweltbeeinträchtigung darstellen.

[0015] Die Aufgabe wird durch einen sauren wässrigen Elektrolyten zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen gelöst, der eine oder mehrere Alkyl- oder Alkanolsulfonsäuren, ein oder mehrere lösliche Zinn(II)salze, ein oder mehrere lösliche Kupfer(II)salze und ein oder mehrere organische Schwefelverbindungen umfasst, wobei die organischen Schwefelverbindungen als Strukturmerkmal eine oder mehrere Thioetherfunktionen und/oder Etherfunktionen der allgemeinen Formel $-R-Z-R'$ enthalten, wobei R und R' gleiche oder verschiedene nichtaromatische organische Reste und Z ein Schwefelatom oder ein Sauerstoffatom darstellen, unter der Voraussetzung, dass mindestens einer der Reste R und R' mindestens ein Schwefelatom enthält, wenn Z ausschließlich ein Sauerstoffatom ist.

[0016] Die organischen Schwefelverbindungen weisen bevorzugt die folgende allgemeine Formel auf:



worin n = 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 10, besonders bevorzugt 0 bis 5, ist, X und Y unabhängig voneinander jeweils -OH, -SH oder -H sind, Z jeweils ein Schwefelatom oder ein Sauerstoffatom darstellt und die Reste Z im Fall $n \geq 1$ in Formel (I) jeweils gleich oder verschieden sind, R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte lineare oder verzweigte Alkylengruppe darstellen und die Reste R^2 im Fall $n > 1$ in Formel (I) jeweils gleich oder verschieden sind. Unter der Voraussetzung, dass Z ausschließlich ein Sauerstoffatom ist, enthält mindestens einer der Reste X, Y, R^1 , R^2 und R^3 mindestens ein Schwefelatom.

[0017] Beispiele für Alkylengruppen sind Alkylengruppen mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butylengruppen. Beispiele der Substituenten der Alkylengruppen sind -OH, -SH, -SR⁴, worin R⁴ eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder iso-Propylgruppe, ist, -OR⁴, -NH₂, NHR⁴ und NR₂⁴ (wobei die beiden Substituenten R⁴ gleich oder verschieden sein können).

[0018] Im Fall, dass Z in Formel (I) ausschließlich ein Sauerstoffatom darstellt, können die schwefelhaltigen Reste X und/oder Y eine SH-Gruppe sein und/oder die schwefelhaltigen Reste R¹, R² und/oder R³ können z. B. einen Alkylrest darstellen, der mit einer SH-Gruppe oder mit einer SR⁴-Gruppe substituiert ist.

[0019] Bevorzugt sind in Formel (I) $n \geq 1$, R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander eine Alkylengruppe, die mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweist, und für den Fall, dass nur ein Z ein Schwefelatom darstellt, ist X und/oder Y eine SH-Gruppe und für den Fall, dass Z ausschließlich ein Sauerstoffatom ist, stellen X und Y eine SH-Gruppe dar.

[0020] Weiterhin sind die folgenden organischen Schwefelverbindungen bevorzugt:

Bis-(hydroxyethyl)-sulfid:
 $HO-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-OH$
 3,6-Dithiaoctandiol-1,8:
 $HO-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-OH$
 3,6-Dioxaoctandithiol-1,8:
 $HS-CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-SH$
 3,6-Dithia-1,8-dimethyloctandiol-1,8:
 $HO-CH(CH_3)-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH(CH_3)-OH$
 4,7-Dithiadecan:
 $H_3C-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-CH_3$ 3,6-Dithiaoctan:
 $H_3C-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-CH_3$ 3,6-Dithiaoctandithiol-1,8:
 $HS-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-SH$

[0021] Das Molverhältnis der organischen Schwefelverbindung zum löslichen Kupfer(II)salz (molare Menge organische Schwefelverbindung: molare Menge lösliches Kupfer(II)salz) beträgt bevorzugt mindestens 3, besonders bevorzugt 20 : 1 bis 3 : 1, insbesondere bevorzugt 10 : 1.

[0022] Das Zinn(II) kann im Elektrolyten als Salz von Mineral-, Alkylsulfon- oder Alkanolsulfonsäuren vorliegen. Beispiele für Salze der Mineralsäuren sind Sulfate und Tetrafluoroborate. Bevorzugte Salze der Alkylsulfonsäuren sind z. B. Methansulfonate, Ethansulfonate, n- und iso-Propansulfonate, Methandisulfonate, Ethandisulfonate, 2,3-Propandisulfonate und 1,3-Propandisulfonate. Einsetzbare Alkanolsulfonate sind 2-Hydroxyethansulfonate, 2-Hydroxypropansulfonate und 3-Hydroxypropansulfonate. Besonders bevorzugt ist Zinn(II)methansulfonat.

[0023] Das Kupfer(II) liegt im Elektrolyten bevorzugt in Form der Salze von Mineral-, Alkylsulfon- oder Alkanolsulfonsäuren vor. Beispiele für Mineral-, Alkylsulfon- oder Alkanolsulfonsäuresalze entsprechen den oben für die Zinn(II)salze genannten Verbindungen. Besonders bevorzugt ist Kupfer(II)methansulfonat.

[0024] Im Elektrolyten sind bevorzugt 0,05–50 g/l Elektrolyt, besonders bevorzugt 0,1–20 g/l Elektrolyt, Kupfer(II)salze, berechnet als Kupfer(II), vorhanden.

[0025] Die löslichen Kupfersalze können beim Ansetzen des Elektrolyten erzeugt werden, indem Kupferverbindungen zugegeben werden, die sich im sauren Bereich unter Salzbildung auflösen. Beispiele für Kupferverbindungen, die sich im sauren Bereich unter Salzbildung auflösen, sind Kupferoxid (CuO), Kupfercarbonat (CuCO₃) und lösliches Kupfercarbonat (Cu₂(OH)₂CO₃).

[0026] Der Elektrolyt kann außerdem verschiedene Zusätze, die üblicherweise in sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Zinnlegierungen eingesetzt werden, z. B. Kornverfeinernde Zusätze, Netzmittel und/oder Glanzbildner, enthalten.

[0027] Als Kornverfeinernde Zusätze können z. B. nichtionogene Tenside der allgemeinen Formel RO-(CH₂-CH₂-O)_n-H, worin R eine Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 15, Kohlenstoffatomen darstellt und n = 1 bis 20 ist, vorliegen.

[0028] Der Kornverfeinernde Zusatz liegt bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l Elektrolyt, bevorzugt 1 bis 10 g/l Elektrolyt, vor.

[0029] Das Netzmittel kann in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 0,5 bis 10 g/l Elektrolyt vorliegen.

[0030] Die Alkylsulfonsäure und die Alkanolsulfonsäure weisen bevorzugt 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, Kohlenstoffatome auf. Als Alkylsulfonsäuren können z. B. Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, n-Propansulfonsäure, iso-Propansulfonsäure, Methandisulfonsäure, Ethandisulfonsäure, 2,3-Propandisulfonsäure oder 1,3-Propandisulfonsäure eingesetzt werden. Einsetzbare Alkanolsulfonsäuren sind z. B. 2-Hydroxyethansulfonsäure, 2-Hydroxypropansulfonsäure und 3-Hydroxypropansulfonsäure.

[0031] Die Alkyl- und/oder Alkanolsulfonsäure liegt im Elektrolyten bevorzugt in einer Konzentration von 50 bis 300 g/l Elektrolyt, besonders bevorzugt 100–200 g/l Elektrolyt vor.

[0032] Der pH des sauren Elektrolyten beträgt vorzugsweise 0 bis < 1.

[0033] Mit der vorliegenden Erfindung werden weiterhin ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Substraten mit Zinn-Kupfer-Legierungen, in dem unter Einsatz des erfindungsgemäßen Elektrolyten, einer Anode aus metallischem Zinn und einer Kathode aus dem zu beschichtenden Substrat die Beschichtung unter Durchleiten von

Gleichstrom aufgebracht wird, und durch dieses Verfahren erhältliche Beschichtungen zur Verfügung gestellt.

[0034] Die mit diesem Verfahren aufgetragenen Zinn-Kupfer-Legierungen können Kupfer in einem Anteil von 0,1–99,9 Gew.-% enthalten. Um die Lötbarkeit der Legierungen bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen, weisen sie bevorzugt einen Kupferanteil von 0,25–10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5–2 Gew.-%, auf. Der Kupferanteil kann z. B. durch Variation der Konzentrationsverhältnisse der Zinn- und Kupfersalze im Elektrolyten, der Elektrolytemperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten, bezogen auf das zu beschichtende Material, eingestellt werden.

[0035] Die Stromdichte kann 0,1 A/dm² (Trommel- oder Gestelltechnik) bis 100 A/dm² (Hochgeschwindigkeitsanlagen) betragen.

[0036] Die Temperatur des Elektrolyten liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 70°C, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 50°C.

[0037] Als zu beschichtendes Substrat können alle üblichen Materialien, die zur Herstellung elektronischer Bauteile verwendet werden, vorliegen. Beispiele sind Kupfer oder Kupferlegierungen, Nickel-Eisen-Legierungen (z. B. Alloy 42), vernickelte Oberflächen und ähnliche Materialien.

[0038] Der erfindungsgemäße Elektrolyt kann für die Beschichtung von elektronischen Bauteilen Verwendung finden.

[0039] Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutert.

Beispiel 1

[0040] Ein Zinn-Kupfer-Elektrolyt wurde wie folgt angesetzt:

150 g/l 70%ige wässrige Methansulfonsäure
20 g/l Zinn(II), als Zinnmethansulfonat
0,5 g/l Kupfer(II), als Kupfermethansulfonat
6 g/l 3,6-Dithiaoctandiol-1,8

4 g/l Nonylphenolethoxilat mit 14 EO-Gruppen (Lutensol AP-14 der Fa. BASF)

[0041] Mit diesem Elektrolyten wurden Kupferbleche in der Gestelltechnik bei einer Stromdichte von 0,5–2 A/dm² beschichtet. Die Elektrolytemperatur betrug 20 ± 2°C. Der Elektrolyt wies einen pH von 0 auf. Es wurden feinkristalline helle, seidenglänzende Schichten ohne Anzeichen von Dendritbildung erhalten.

Beispiel 2

[0042] Der folgende Zinn-Kupfer-Elektrolyt wurde angesetzt:

150 g/l 70%ige wässrige Methansulfonsäure
40 g/l Zinn(II), als Zinnmethansulfonat
1 g/l Kupfer(II), als Kupfermethansulfonat
12 g/l 3,6-Dithiaoctandiol-1,8

4 g/l Bisphenol-A-Ethoxilat (Lutron HF3 der Fa. BASF)

[0043] Die Abscheidung der Zinn-Kupfer-Beschichtung aus diesem Elektrolyten auf einem Kupferblech wurde bei 40 ± 2°C in einer Hochgeschwindigkeitsanlage im Stromdichtebereich von 5–20 A/dm² durchgeführt. Der Elektrolyt wurde intensiv gerührt (Magnetrührer, 40 mm Rührstab, Rührgeschwindigkeit 700 Upm). Es wurden hellgraue, seidematte Abscheidungen erzielt.

Beispiel 3

[0044] Der folgende Zinn-Kupfer-Elektrolyt wurde ange-

setzt:

150 g/l 70%ige wässrige Methansulfonsäure
20 g/l Zinn(II), als Zinnmethansulfonat
0,5 g/l Kupfer(II), als Kupfermethansulfonat
6 g/l 3,6-Dithiaoctandiol-1,8

[0045] In den Elektrolyten, der einen pH von 0 aufwies, wurden 500 g metallische Zinnstücke gegeben, so dass die Oberflächenbeladung 2 dm²/l betrug. Nach einer Standzeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur (25°C) wurde die Abnahme des gelösten Kupfers in der Probe mittels ICP-Emissionsspektrometrie (ICP = inductively coupled plasma) bestimmt. Diese Abnahme ist ein Maß für die Verringerung der Kupferkonzentration im Elektrolyten durch Abscheidung auf dem Zinn (Abscheidung im Ladungsaustausch).

[0046] Die Konzentration war um 2 mg/l Kupfer verringert, das entspricht einer Abnahme von 0,4%.

Vergleichsbeispiel 1

[0047] Der gleiche Elektrolyt wie in Beispiel 3 wurde angesetzt, mit der Ausnahme, dass kein 3,6-Dithiaoctandiol-1,8 zugefügt wurde. Die gleiche Menge metallischer Zinnstücke wie in Beispiel 3 wurde zugegeben, so dass ebenfalls eine Oberflächenbeladung von 2 dm²/l resultierte. Eine Messung der Kupferkonzentration mittels ICP-Emissionsspektrometrie nach einer Standzeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur (25°C) ergab eine Verringerung des Kupfergehaltes um 111 mg/l, das entspricht einer Abnahme um 22%.

[0048] Eine Gegenüberstellung des Beispiels 3 und des Vergleichsbeispiels 1 zeigt deutlich, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen organischen Schwefelverbindungen eine Abscheidung von Kupfer auf den Zinnanoden im Ladungsaustausch vermeidet und die Kupferkonzentration im Elektrolyten konstant hält.

Patentansprüche

1. Saurer wässriger Elektrolyt zur Abscheidung von Zinn-Kupfer-Legierungen umfassend eine oder mehrere Alkylsulfonsäuren und/oder Alkylsulfonsäuren, ein oder mehrere lösliche Zinn(II)salze, ein oder mehrere lösliche Kupfer(II)salze und eine oder mehrere organische Schwefelverbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die organischen Schwefelverbindungen als Strukturmerkmal eine oder mehrere Thioetherfunktionen und/oder Etherfunktionen der allgemeinen Formel -R-Z-R'- enthalten, wobei Z jeweils ein Schwefelatom oder ein Sauerstoffatom ist und R und R' gleiche oder verschiedene nichtaromatische organische Reste darstellen, unter der Voraussetzung, dass mindestens einer der Reste R und R' mindestens ein Schwefelatom enthält, wenn Z ausschließlich ein Sauerstoffatom ist.
2. Elektrolyt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Schwefelverbindungen die folgende allgemeine Formel aufweisen:

$$X-R^1-[Z-R^2]_n-Z-R^3-Y \quad (I)$$
 worin n = 0 bis 20 ist, X und Y unabhängig voneinander jeweils -OH, -SH oder -H sind, Z jeweils ein Schwefelatom oder ein Sauerstoffatom darstellt und die Reste Z im Fall n ≥ 1 gleich oder verschieden sind, R¹, R² und R³ unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte lineare oder verzweigte Alkylengruppe darstellen und die Reste R² im Fall n > 1 gleich oder verschieden sind, unter der Voraussetzung, dass mindestens einer der Reste X, Y, R¹, R² und R³

mindestens ein Schwefelatom enthält, wenn Z ausschließlich ein Sauerstoffatom ist.

3. Elektrolyt gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass $n \geq 1$ ist, R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander eine Alkylengruppe, die mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweist, darstellen und für den Fall, dass nur ein Z ein Schwefelatom darstellt, X und/oder Y -SH ist und für den Fall, dass Z ausschließlich ein Sauerstoffatom ist, X und Y jeweils -SH sind.

4. Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der organischen Schwefelverbindung zum löslichen Kupfer(II)salz (molare Menge organische Schwefelverbindung: molare Menge lösliches Kupfer(II)salz) mindestens 3 beträgt.

5. Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zinn(II)salze die Salze von Mineral-, Alkylsulfon- oder Alkanolsulfonsäuren sind.

6. Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupfer(II)salze die Salze von Mineral-, Alkylsulfon- oder Alkanolsulfonsäuren sind.

7. Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein kornverfeinernder Zusatz enthalten ist.

8. Elektrolyt gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als kornverfeinernder Zusatz nichtionogene Tenside der allgemeinen Formel $RO-(CH_2CH_2O)_n-H$, worin R eine Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Arylgruppe darstellt und $n = 1$ bis 20 ist, vorliegen.

9. Verfahren zur elektrolitischen Beschichtung von Substraten mit Zinn-Kupfer-Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung unter Durchleiten von Gleichstrom unter Einsatz eines Elektrolyten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, einer Anode aus metallischem Zinn und einer Kathode aus dem zu beschichtenden Substrat durchgeführt wird.

10. Beschichtung, erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 9.

11. Verwendung des Elektrolyten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Beschichtung von elektronischen Bauteilen.

- Leerseite -

This Page Blank (uspto)